



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(11) EP 0 987 002 A2

(43) Veröffentlichungstag:

22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(21) Anmeldenummer: 99116870.9

(22) Anmeldetag: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842730

(71) Anmelder:
Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

- Gers-Barlag, Heinrich, Dr.
25495 Kummerfeld (DE)

- Müller, Anja

23843 Rümpel (DE)

(54) Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind und
- (4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

RECEIVED
JUN 1 2 2006
RANKIN, HILL PORTER & CLARK LLP

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft emulgatorfreie feindisperser Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl, bevorzugt als kosmetische oder dermatologische Zubereitung.

[0002] Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinster Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

[0003] Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

[0004] Um die dauerhafte Dispergierung einer Flüssigkeit in einer anderen zu erreichen, ist bei Emulsionen im herkömmlichen Sinn der Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz (Emulgator) notwendig. Emulgatoren weisen einen amphiphilen Molekülaufbau auf, bestehend aus einem polaren (Hydrophilen) und einem unpolaren (lipophilen) Molekünteil, die räumlich voneinander getrennt sind. In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Emulgatoren setzen die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen herab, indem sie an der Grenzfläche zwischen beiden Flüssigkeiten angeordnet sind. Sie bilden an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächentumefolien aus, wodurch dem irreversiblen Zusammensetzen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig Emulgatorgemische verwendet.

[0005] Herkömmliche Emulgatoren können entsprechend ihrem hydrophilen Molekütteil in ionische (anionische, kationische und amphotere) und nichtionische untergliedert werden:

- Das wohl bekannteste Beispiel eines anionischen Emulgators ist die Seife, als die man gewöhnlich die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten höheren Fettsäuren bezeichnet.
- Wichtige Vertreter der kationischen Emulgatoren sind die quartären Ammonium-Verbindungen.
- Der hydrophile Molekütteil nichtionischer Emulgatoren besteht häufig aus Glycerin, Polyglycerin, Sorbitanen, Kohlenhydraten bzw. Polyoxyethylenglykolen und ist meistens über Ester- und Etherbindungen mit dem lipophilen Molekütteil verknüpft. Dieser besteht üblicherweise aus Fettalkoholen, Fettsäuren oder Isofettsäuren.

[0006] Durch Variation der Struktur und der Größe des polaren und des unpolaren Molekütteils lassen sich Lipophilität und Hydrophilitie von Emulgatoren in weiten Grenzen verändern.

[0007] Entscheidend für die Stabilität einer Emulsion ist die richtige Auswahl der Emulgatoren. Dabei sind die Charakteristiken aller im System enthaltenen Stoffe zu berücksichtigen. Betrachtet man z. B. Hautpflegeemulsionen, so führen polare Ölkomponenten und beispielsweise UV-Filter zu Instabilitäten. Neben den Emulgatoren werden daher noch andere Stabilisatoren verwendet, die beispielsweise die Viskosität der Emulsion erhöhen und/oder als Schutzkolloid wirken.

[0008] Emulsionen stellen einen wichtigen Produkttyp im Bereich kosmetischer und/oder dermatologischer Zubereitungen dar.

[0009] Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z.B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z.B. Wasser, natürliche Fette, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

[0010] Ziel der Hauptpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

[0011] Kosmetische Zubereitungen werden auch als Desodorantien verwendet. Solche Formulierungen dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zerstzt wird.

[0012] Medizinische topische Zusammensetzungen enthalten in der Regel ein oder mehrere Medikamente in wirksamer Konzentration. Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetischer und medizinischer Anwendung und entsprechenden Produkten auf die gesetzlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland verwiesen (z.B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz).

[0013] An sich ist die Verwendung der üblichen Emulgatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfall allergische oder auf

Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

[0013] So ist beispielsweise bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch "Mallorca-Akne" genannt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Menge an üblichen Emulgatoren auf ein Minimum, im Idealfall sogar vollständig zu reduzieren.

5

[0014] Eine Reduktion der benötigten Emulgatormenge kann z. B. erreicht werden, wenn ausgenutzt wird, daß feinstverteilte Feststoffteilchen eine zusätzlich stabilisierende Wirkung haben. Dabei kommt es zu einer Anreicherung des festen Stoffes an der Phasengrenze Öl/Wasser in Form einer Schicht, wodurch Zusammenfließen der dispersen Phasen verhindert wird. Von wesentlicher Bedeutung sind dabei nicht die chemischen, sondern die Oberflächeneigenschaften der Feststoffpartikel.

10

[0015] Pickering stellte um 1910 erstmals Paraffin-Wasser-Emulsionen her, die nur durch den Zusatz verschiedener von Emulsionen wird daher auch als Pickering-Emulsion bezeichnet.

15

[0016] Sozusagen die Urformen von Pickering-Emulsionen tauchten zunächst als unerwünschte Nebeneffekte bei unterschiedlichen technischen Prozessen auf, wie z. B. bei der sekundären Erdölförderung, der Extraktion von Bitumen aus Teersand und anderen Trennungsverfahren, an denen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten und feine, dispergierte Feststoffpartikel beteiligt sind. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um W/O-Emulsionen, die durch mineralische Feststoffe stabilisiert werden. Dementsprechend stand die Untersuchung entsprechender Systeme, wie z. B. der Systeme Öl-Wasser-Ruß oder Öl-Wasser-Schieferstaub zunächst im Mittelpunkt der Forschungsaktivitäten.

20

[0017] Grundlegende Untersuchungen haben dabei gezeigt, daß ein Charakteristikum für eine Pickering-Emulsion ist, daß die Feststoffpartikel an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen angeordnet sind und dort sozusagen eine mechanische Barriere gegen die Vereinigung der Flüssigkeitströpfchen bilden.

25

[0018] Eine relativ neue technische Entwicklung ist es, Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen zu verwenden.

30

[0019] Eine Möglichkeit, eine Feststoffstabilisierung im Sinne einer Pickering-Emulsion in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung vorzunehmen, ist nach May-Alert (*Pharmazie in unserer Zeit*, 15. Jhdg. 1986, Nr 7, 7-17) beispielsweise, Emulgatorgemische zu verwenden, die sowohl anionische als auch kationische Tenside enthalten. Da beim Zusammengießen von Anion- und Kationtensiden immer unlösliche, elektroneutrale Verbindungen austreffen, läßt sich durch gezieltes Ausfällen dieser neutralen Tenside in der Grenzfläche Öl/Wasser eine zusätzliche Feststoffstabilisierung erreichen.

35

[0020] Darüber hinaus beschreibt die Europäische Offenlegungsschrift 0 686 391 Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl. Die frei von oberflächenaktiven Substanzen sind und nur durch Feststoffe stabilisiert werden. Zur Stabilisierung werden hier sphärische Polyalkylsilsesquioxan-Partikel eingesetzt, die einen Durchmesser von 100 nm bis zu 20 µm haben. Diese Emulsionen können nach dem oben gesagten als Pickering-Emulsionen bezeichnet werden.

40

[0021] Pickering-Emulsionen werden durch den Einsatz von geeigneten Feststoffen bzw. Pigmenten stabilisiert. Allerdings haben die Zubereitungen des Standes der Technik im allgemeinen den Nachteil, daß sie auf einen engen Anwendungsbereich oder eine begrenzte Einsatzstoffauswahl begrenzt sind, da sie sich nur auf diese Weise stabilisieren lassen. Für einige Bereiche der Kosmetik (z. B. für den Bereich der Gesichtspflege) weisen Pickering-Emulsionen des Standes der Technik unbefriedigende kosmetische Eigenschaften auf.

[0022] Aufgabe war daher, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen. Insbesondere sollten kosmetische und dermatologische Grundlagen für kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Verfügung gestellt werden, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

45

[0023] Ferner war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Produkte mit einer möglichst breiten Anwendungsvielfalt zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise sollten Grundlagen für Zubereitungsformen wie Reinigungsemulsionen, Gesichts- und Körperpflegezubereitungen oder Deodorantien, aber auch ausgesprochen medizinisch-pharmazeutische Darreichungsformen geschaffen werden, zum Beispiel Zubereitungen gegen Akne und andere Hauterscheinungen.

50

[0024] Es war erstaunlich und für den Fachmann in keiner Weise vorauszusehen, daß Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofiner Partikel, die

55

- a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
- b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
- c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind und

(4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

5 [0025] Es ist erfundungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn die Zubereitungen deutlich weniger als 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren enthalten bzw. sogar gänzlich emulgatorfrei sind.

10 [0026] Die erfundungsgemäßigen Zubereitungen sind in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate, die gegenüber herkömmlichen Pickering-Emulsionen eine deutlich höhere Stabilität haben und daher insbesondere geeignet sind, um als Grundlage für Zubereitungsformen mit vielfältigen Anwendungszwecken zu dienen. Insbesondere W/O-Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind erstaunlicherweise ausgesprochen stabil.

15 [0027] Zudem zeichnen sich die erfundungsgemäßigen Zubereitungen durch eine ausgezeichnete Hautverträglichkeit aus. Ferner war erstaunlich, daß erfundungsgemäßige Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen, eine höhere Wirksamkeit zeigen als übliche Sonnenschutzformulierungen.

20 [0028] Während Zubereitungen des Standes der Technik bereits mit einem Pigmentgehalt von 1 Gew.-% ein stumpfes Gefühl nach ihrer Anwendung auf der Haut erzeugen, das mit höheren Pigmentkonzentrationen noch zunimmt, hinterlassen die erfundungsgemäßigen Zubereitungen überraschend keinen trockenen oder stumpfen Eindruck auf der Haut, sondern zeigen vielmehr hervorragende kosmetische Eigenschaften.

25 [0029] Zwar kennt der Stand der Technik neben Pickering-Emulsionen emulgatorfreie, feindisperse kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, die im allgemeinen als Hydrodispersions emulsiert werden und welche Dispersions einer flüssigen, halbfesten oder festen inneren (diskontinuierlichen) Lipiddphase in einer äußeren wässrigen (kontinuierlichen) Phase darstellen. Allerdings konnte der Stand der Technik nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

30 [0030] Bei Hydrodispersions einer flüssigen Lipiddphase in einer äußeren wässrigen Phase kann die Stabilität beispielsweise dadurch gewährleistet werden, daß in der wässrigen Phase ein Gelgerüst aufgebaut wird, in welchem die Lipidtröpfchen stabil suspendiert sind.

35 [0031] Die Deutsche Offenlegungsschrift 44 25 268 beschreibt stabile feindisperse, emulgatorfreie kosmetische oder dermatologische Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser, die neben einer Öl- und einer Wasserphase, einer oder mehreren Verdicker aus der Gruppe der Acrylsäureepoxymerle, Polysaccharide und deren Alkylether enthalten, wobei für diese [0032] Basierend auf ähnlichen Hydrodispersions emulgatorniedrigung nicht messbar sein darf.

40 Wische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen offenbart, die im wesentlichen frei von Emulgatoren sind, wobei die Lipiddphase der Hydrodispersions anorganische Mikropigmente eingearbeitet sind, die als UV-Filtersubstanzen dienen.

45 [0033] Öl/W-Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung hingegen sind erhältlich, indem man erfundungsgemäßige, für die Herstellung von Öl/W-Pickering-Emulsionen geeignete amphiphile Partikel zunächst in der Wasserphase dispergiert und die Wasserphase anschließend mit der Fettphase vereinigt. Erfundungsgemäßige W/O-Pickering-Emulsionen sind dagegen durch Dispergieren durch Dispergieren in der Fettphase erhältlich.

50 Wachse:

40 [0034] Nach Festlegung der Deutschen Gesellschaft für Fettwirtschaft (Fette, Seifen, Anstrichmittel, 76, 135 (1974)) werden zur Kennzeichnung des Begriffes "Wachs" in der Regel die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Wachse, welche für ihre Verwendung maßgebend sind, herangezogen, während für die Begriffsbestimmung die jeweilige chemische Zusammensetzung unberücksichtigt bleibt.

45 [0035] "Wachs" ist - ähnlich wie „Harz“ - eine Sammelbezeichnung für eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe, die in der Regel folgende Eigenschaften aufweisen: bei 20 °C knetbar, fest bis brüchig hart, grob- bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig, über 40 °C ohne Zersetzung schmelzend, schon wenig oberhalb des Schmelzpunkts verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend, stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit und unter leichtem Druck polierbar. Ist in Grenzfällen bei einem Stoff mehr als eine der vorstehenden genannten Eigenschaften nicht erfüllt, so ist er kein Wachs im Sinne dieser Definition. Wachse unterscheiden sich von ähnlichen synthetischen oder natürlichen Produkten (z. B. Harzen, plastischen Massen usw.) hauptsächlich darin, daß sie in der Regel etwa zwischen 50 und 90 °C, in Ausnahmefällen auch bis zu etwa 200 °C, in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand übergehen und praktisch frei von aschebildenden Verbindungen sind.

55 [0036] Ölverdickungsmittel sind Stoffe, die beispielsweise befähigt sind, flüssige Öle unter Bildung homogener, zähflüssiger und kolloidaler Lösungen aufzunehmen. Sie werden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen während deren Herstellung bzw. Verarbeitung zugesetzt, um die Fettphase zu verdicken.

60 [0037] Wachse und/oder Ölverdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, welche dadurch charakterisiert sind, daß sie zusammen mit den anderen Ölkomponenten der erfundungsgemäßigen Zubereitung

gen (wie beispielsweise polare, flüssige Verbindungen, UV-Filter und deren Lösungsmittel usw.) eine bei Raumtemperatur pastöse (dickflüssige) und streichfähige Masse bilden, welche bei 20 °C eine Viskosität von mehr als 5000 mPa·s aufweist.

[0038] 5 Erfindungsgemäß vorteilhaft sind z. B. natürliche Wachse tierischen und pflanzlichen Ursprungs, wie bei spielsweise Bienenwachs, Chinawachs, Hummelwachs und andere Insektenwachse, insbesondere die nachstehend genannten.

[0039] Bienenwachs z. B. ist ein Ausscheidungsprodukt aus Drüsen der Honigbienen, das diese zum Bauen der Honigwaben verwenden. Gelbes (*Cera flava*), braunes oder rotes sogenanntes Rohwachs ist beispielsweise erhältlich, indem man die vom Honig durch Ausschleudern befreiten Waben schmilzt, die Schmelze von festen Verunreinigungen trennt und das so erhaltene Rohwachs erstarrten lässt. Das Rohwachs kann durch Behandlung mit Oxidationsmitteln 10 vollkommen weiß gebleicht werden (*Cera alba*).

[0040] 15 Bienenwachs besteht aus dem in Alkohol löslichen Cerin, einem Gemisch aus Cerotinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{24}\text{COOH}$ und Melissinsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)^{28}\text{COOH}$ sowie aus einem Myricin genannten Ester-Gemisch aus ca. 70 Estern von C_{16}^+ bis C_{36}^+ -Säuren und C_{24}^+ -bis C_{38}^+ -Alkoholen. Als wesentliche Bestandteile von Bienenwachs finden sich Myricylpalmmitat, Myricylcerotinat und Paraffin.

[0041] 20 Auch andere Insektenwachse wie beispielsweise Hummelwachs, Schellackwachs oder Chinawachs sind im wesentlichen Mischungen verschiedener Ester. Chinawachs z. B. wird in China und Japan von der auf der chinesischen Esche lebenden Wachsschildlaus (*Coccus ceriferus*) und den Schildlausarten Ceroplastes *ceriferus* und *Ericerus pelta* abgeschieden bzw. erzeugt. Es wird von den Bäumen abgekratzt und durch Umschmelzen in kochendem Wasser gereinigt. Hauptbestandteil des Chinawachs ist der Cerotinsäureester der weiblichen Lacksschildläuse (*Kerria lacca*), welche in riesigen Kolonien (*Lac* ist abgeleitet von dem Hindhi-Wort „Lakh“ für 100 000) auf Bäumen und Sträuchern im südasiatischen Raum (Indien, Burma, Südtirol) leben. Das durch Lösemittel-Extraktion zugängliche Schellackwachs enthält als wesentliche Bestandteile Myricylalkohol, Melissinsäure und andere Wachsalcohole und -säuren bzw. deren Ester.

[0042] 25 Auch Pflanzenwachse sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise verwendbar sind Cuticularwachse niederer Pflanzen, Algen, Flechten, Moose und Pilze, wie beispielsweise Candelilla-wachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Reiswachs, Zuckerrohrwachs, Fruchtwachs, z. B. Apfelwachs, Büttenwachs, Blattwachse von Nadelholzern, Kaffeewachs, Flachs-wachs, Sesamwachs, Jojobaöl und dergleichen mehr.

[0043] 30 Candelillawachse z. B. sind bräunliche bis gelblichbraune, harte wachsartige Massen, welche in lipophilen Lösemitteln löslich sind. Candelillawachs enthält ungeradzahlige aliphatische Kohlenwasserstoffe (ca. 42 %), Ester (ca. 39 %), Wachssäuren und Wachskohole. Gewonnen werden kann es beispielsweise aus den zerkleinerten, fleischigen Blättern einer stachellosen Wolfsmilchart (*Euphorbia cerifera*) durch Auskochen mit wässriger Schwefelsäure.

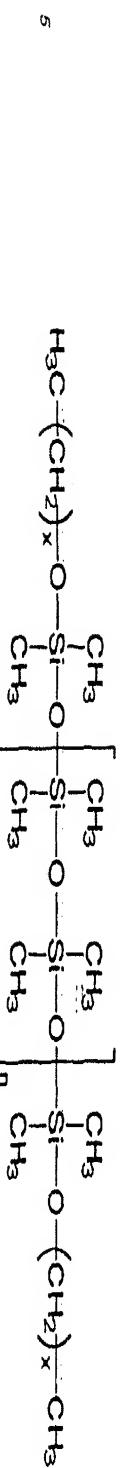
[0044] 35 Cannaubawachs ist eine gelbliche, grüne oder dunkelgraue Masse, welche in verschiedenen durch Auslese gewonnenen Qualitäten aus den Blättern der brasilianischen Fächerpalme *Copernicia prunifera* oder Cannaubapalme (*Campechia cerifera*) gewonnen werden kann, indem beispielsweise der Wachsstaub von den angewinkelten Wedeln gebürstet, geschmolzen, filtriert und nach dem Festwerden in Stücke gebrochen wird. Cannaubawachs kann durch Bleichmittel aufgehellt werden. Es enthält ca. 85 % Ester, jeweils etwa 2-3 % freie Wachssäuren (Cannauba-, Behen-, Lignoceric-, Melissin- und Cerotinsäure), langketige Alkohole, Diole und gesättigte Kohlenwasserstoffe.

[0045] 40 Japanwachs (auch: Japanitalg oder *Cera japonica*) ist farbloses oder gelbliches, reines Pflanzenfett, das beispielsweise in Japan aus den Früchten eines baumförmigen Sumach-Gewächses (*Rhus succedanea*) durch Auskochen gewonnen werden kann. Hauptbestandteile des Japanwachs sind Palmitinsäureglycerinester sowie Ester der Japanssäure (*Heneicosandisäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$), der Phellogensäure ($\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$) und der Tricosandi-

[0046] 45 säre ($\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_4$). Esparto-Wachs fällt als Nebenprodukt bei der Zellstoff- und Papierherstellung aus dem in Mittelmeirländern beheimateten Espartotras (Girardinaceae) an. Es zu besteht zu ca. 15 bis 17 % aus Wachssäuren (z. B. Cerotin- und Melissinsäure), zu 20 bis 22 % aus Alkoholen und Kohlenwasserstoffen sowie zu 63 bis 65 % aus Estern.

[0047] 50 Insbesondere vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise die unter den Handelbezeichnungen Permulgin 1550 und Permulgin 4002 bei KOSTER KEUNEN und die unter den Handelbezeichnungen Schellack Wachs 7302 L und Candelilla Wachs 2039 L bei der KAHL Wachsraffinerie erhältlichen natürlichen Wachse. Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner chemisch modifizierte Wachse und synthetische Wachse. Bevorzugte modifizierte Wachse sind beispielsweise Bienenwachsester, insbesondere die unter den Handelsnamen BW Ester BW 67, BW Ester BW 80 bei KOSTER KEUNEN erhältlichen Alkylwachse.

[0048] 55 Bevorzugte synthetische Wachse sind beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Bienenwachskomponente B 85 bei SCHLICKUM erhältliche sowie Wachse auf Silikonbasis wie z. B. Dialkoxydimethylpolysiloxane, welche sich durch die folgende Struktur auszeichnen.



10

nen worin x eine Zahl zwischen 18 und 24 bedeutet. Insbesondere vorteilhaft ist das Behenoxy Dimethicon, für welches aus der obigen Strukturformel 21 bedeutet und welches unter der Handelsbezeichnung Abil® Wax 2440 bei der Th. Goldschmidt AG erhältlich ist. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ferner ein Wachs auf Silikonbasis, das unter der Handelsbezeichnung Silconyl Beeswax bei KÖSTER KEUNEN erhältlich ist.

10051 Weitere vorteilhafte synthetische Wachse sind bestimmte Fettsäuren und/oder Fettsäuremischungen, beispielsweise C_{16-36} -Fettsäuren, insbesondere solche, die unter der Handelsbezeichnung Syncrowax AW1C bei Croda GmbH erhältlich sind.

10052 Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind außerdem Esterwachse, die Ester aus

20 1. einer gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Mono- und/oder Dicarbonsäure mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen.

2. einem gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkohol mit 12 bis 40 Kohlen-

25 stoffatomen darstellen.

Insbesondere vorteilhaft sind Esterwachse, die gewählt werden aus der im folgenden aufgelisteten Gruppe:

Esterwachs	Handelsname	erhältlich bei
30 Myristylmyristat	Cetiol MM	Henkel KGaA
Cetylpalmitat	Cutina CP	Henkel KGaA
C ₁₄₋₃₄ Alkylstearat	Kesterwachs K 76 H	KÖSTER KEUNEN
35 C ₂₀₋₄₀ Dialkyldimerat	Kesterwachs K 80 D	KÖSTER KEUNEN
Dieteracosalanylidimerat	Kesterwachs K70D	KÖSTER KEUNEN
C ₁₆₋₃₈ Alkylhydroxystearoylstearat	Kesterwachs K80P	KÖSTER KEUNEN
40 C ₂₀₋₄₀ Alkylstearoylstearoylstearat	Kesterwachs K80P-VS	KÖSTER KEUNEN
C ₂₀₋₄₀ Alkylstearat	Kesterwachs K 82	KÖSTER KEUNEN
Hydroxystearylhydroxystearat	Elfacos C26	AKZO NOBEL

10053 Weiterhin vorteilhaft sind Ester des Glykols, insbesondere Glykolester der Lignocerinsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$), der Cerotinsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$) und/oder der Montansäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$). Ganz besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Glykolester der Montansäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$). Ein vorteilhaftes Glykolmontanat ist z.B. in einer Mischung mit Butylenglykolmontanat unter der Handelsbezeichnung Wax E Pharma bei der Firma Clariant erhältlich.

10054 Es ist ferner vorteilhaft, die Wachskomponenten aus der Gruppe der Glyceride, insbesondere aus der Gruppe der Triglyceride zu wählen. Besonders vorteilhaft sind die im folgenden aufgelisteten Glyceride und Triglyceride:

Glycerid	Handelsname	erhältlich bei
55 C ₁₆₋₁₈ Triglycerid	Cremeo HF-52-SPC	Aarhus Oliefabrik
Glycerylhydroxystearat	Naturchem GMHS	Rahn

(fortgesetzt)

Glycerid	Handelsname	erhältlich bei
Hydrierte Coco-Glyceride	Softisan 100	Hüls AG
Caprylic/Capric/Isostearic/Adipic Triglycerid	Syncrowax HGLC	Dynamit Nobel
C ₁₈₋₃₆ Triglycerid	Thixcin R	Croda GmbH
Glyceryltribehenat	Cutina HR	Rheox / NRC
Glyceryl-tri-(12-hydroxystearat)	Cremeo HF-62-SPC	Henlek KGaA
Hydriertes Ricinusöl		Aarhus Oliefabrik
C ₁₆₋₂₄ Triglycerid		

[0051] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch Sheabutter, auch Karitéfett oder Galambutter genannt (CAS-Nr. 68920-03-6). Sheabutter ist das Fett der Samen bzw. Kerne der Familie der Sapotaceae angehörenden Pflanze Butyrospermum Parkii, das zu etwa 34 bis 45 Gew.-% aus festen Fettsäuren (vornehmlich Stearinäsure) und zu etwa 50 bis 60 Gew.-% aus flüssigen Fettsäuren (vornehmlich Ölsäure enthaltend) besteht.

[0052] Die Wachse werden erfahrungsgemäß ferner vorzugsweise aus der Gruppe der gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Fettalkohole mit 14 bis 40 Kohlenstoffatomen gewählt, besonders bevorzugt sind Behenylalkohol (C₂₂H₄₅OH), Cetylalkohol [2-Hexadecyl-1-Eicosanol (C₃₆H₇₃OH)], und/oder 2-Tetradecyloctadecanol (C₃₂H₆₅OH). Vorteilhaft ist die Führung von Mischungen aus Cetylalkohol (C₁₆H₃₃OH) und Stearylalkohol (C₁₈H₃₇OH). Isotol 36 und Isotol 32 bei Condea erhältlich.

[0053] Överdickungsmittel werden im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise gewählt aus der Gruppe der Metallseifen. Metallseifen sind die Salze höherer Fett-, Harz- und Naphthensäuren (Stearate, Palmitate, Oleate, Linoleate, Resinate, Laurate, Octanoate, Ricinoleate, 12-Hydroxystearate, Naphthenate, Tallate und dergleichen), mit Ausnahme der Natrium- und Kaliumsalze, also z. B. die Salze der Metalle Aluminium, Barium, Calcium, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Lithium, Magnesium, Mangan, Nickel, Blei, Zinn, Strontium, Zink.

[0054] Natürlich weiß der Fachmann, daß es unter den Metallseifen einige gibt, die grundsätzlich für die Verwendung der vorliegenden Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Haut oder sonstiger der Kosmetikumstände verzichtet werden sollte. Nach dem CIR-Panel, einem Gremium, das überprüft, ob für Stoffe, die in der kosmetischen Industrie eingesetzt werden, ausreichende Toxizitätsdaten vorliegen (CIR: Cosmetic Ingredient Review), sind beispielsweise Lithium-, Aluminium-, Calcium- und Zinkstearat in den Dosen, die üblicherweise zur Herstellung kosmetischer Mittel verwendet werden, als unbedenklich anzusehen. Magnesiumstearat genügt neben den Anforderungen verschiedener Arzneimittelregelwerke auch den Ansprüchen, die die Lebensmittelqualität setzt.

[0055] Der Einfachheit halber wird zur eindeutigen Unterscheidung zwischen kosmetisch bedenklichen und unbedenklichen Stoffen auf die einschlägigen Regelwerke verwiesen (z. B. Kosmetikverordnung, Lebensmittel- und Arzneimittelgesetz, amtliches Arzneibuch, Veröffentlichungen des CIR-Panel usw.).

[0056] Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Aluminiumstearat und Magnesiumstearat.

[0057] Ferner vorteilhaft werden das oder die Överdickungsmittel gewählt aus der Gruppe der Schichtsilikate, insbesondere aus der Gruppe der Bentonite und Hektomite. Bentonite sind Tone und Gesteine, die Smektit, vor allem Montmorillonit, als Hauptmineralien enthalten. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind modifizierte Bentonite und Hektomite, beispielsweise solche, deren Organophilie durch Umsetzung mit quaternären Ammonium-Verbindungen erhöht wurde. Diese Arten von Bentoniten werden auch als organophile Bentonite oder auch Bentonite bezeichnet. Ganz besonders bevorzugt sind Stearalkoniumhektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und Stearalkoniumchlorid (Benzylidimethylstearylammmoniumchlorid), und Quaternium-18 Hektorit, ein Reaktionsprodukt aus Hektorit und einem quaternären Ammoniumsalz, welche z. B. unter den Handelsbezeichnungen Bentonite 27 und Bentonite 38 bei Nordmann & Rassmann erhältlich sind.

[0058] Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Wachsen und/oder Överdickungsmitteln in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0059] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die erfahrungsgemäßigen Pickering-Emulsionen weiteren Hilfsstoffe enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Auftragen beitragen können, wobei der hauptsächliche Zweck dieser Stoffe ein anderer sein kann. Vorzugsweise werden diese Stoffe beispielsweise gewählt aus der Gruppe der unsymmetrisch substituierten s-Triazinderivate, der Cyclodextrine, der Filmbildner und der polymeren Moisturizer, wobei diese Stoffe sowohl einzeln als auch im Gemisch

vorliegen können.

[0064] Die kosmetischen Eigenschaften der erfundungsgemäßen Pickering-Emulsionen können zusätzlich beispielsweise noch dadurch verbessert werden, daß in der Oiphase auch Ole eingesetzt werden, welche eine Viskosität haben, die kleiner als 30 mPa · s, insbesondere kleiner als 20 mPa · s ist (bestimmt mit einem Rheometer der Firma Contraves (Rheomat 108E) bei einem Schergefälle von 500/s und einer Temperatur von 25 °C).

Mikrofeine Partikel:

[0065] Der amphiphile Charakter der erfundungsgemäßen mikrofeinen Partikel zeigt sich beispielsweise darin, daß diese sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind.

[0066] Es ist vorteilhaft, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Partikel zwischen 1 nm und 200 nm, besonders vorteilhaft zwischen 5 nm und 100 nm zu wählen.

[0067] Es ist ferner vorteilhaft, die Konzentration aller erfundungsgemäßen amphiphilen Partikel größer als 0,1 Gew.-%

zu wählen.

[0068] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle Partikel, die geeignet sind, Pickering-W/O-Emulsionen bzw. Pickering-O/W-Emulsionen zu stabilisieren. Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der gegebenenfalls natürlich vorkommenden Modifikationen die Partikel vorliegen.

[0069] Vorzugsweise werden zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen die Partikel vorliegen, welche vorgewendet, insbesondere solche, welche auch als Farbstoff in der Lebensmittelindustrie und/oder als Absorber von UV-Strahlung in Sonnenschutzmitteln verwendet werden können. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Merck erhältlichen Zinkoxid-Pigmente sowie solche, die unter den Handelsbezeichnungen Zinkoxid neutral bei Haarmann & Reimer oder NanoX von der Harcos Chemical Group erhältlich sind.

[0070] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch anorganische Pigmente stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („Gecoated“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleibt sollen. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

[0071] Ein solches Verfahren, das im folgenden am Beispiel von Titandioxid beschrieben wird, besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Besonders vorteilhaft sind TiO_2 -Pigmente, beispielsweise die mit Aluminiumstearat beschichteten, unter der Handelsbezeichnung MT 100 T bei der Firma TAYCA erhältlichen.

[0072] Eine weitere vorteilhafte Beschichtung der anorganischen Pigmente besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicon), einem Gemisch volumethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Zinkoxid-Pigmente, die auf diese Weise beschichtet werden.

[0073] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der anorganischen Pigmente mit einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan, insbesondere Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-

Einheiten, und Silicagel, welches auch als Simethicone bezeichnet wird. Es ist insbesondere von Vorteil, wenn die anorganischen Pigmente zusätzlich mit Aluminiumhydroxid bzw. Aluminiumoxidhydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2) beschichtet sind. Besonders vorteilhaft sind Titandioxide, die mit Simethicone und Alumina beschichtet sind, wobei die Beschichtung auch Wasser enthalten kann. Ein Beispiel hierfür ist das unter dem Handelsnamen Eusolex T2000 bei der Firma Merck erhältliche Titandioxid.

[0074] Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung einer Mischung verschiedener Pigmenttypen sowohl innerhalb eines Kristalls, beispielsweise als Eisenmischoxid, als auch durch Kombination mehrerer Pigmenttypen innerhalb einer Zubereitung.

[0075] Vorzugsweise werden die erfundungsgemäßen Pickering-Emulsionen ferner durch Boronitridpartikel stabilisiert, beispielsweise durch die im folgenden aufgelisteten Boronitride:

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics

(fortgesetzt)

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bormitrid BNP	Wacker-Chemie

5 10

[0076] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Boronitridpartikel kleiner als 20 μm , besonders vorteilhaft kleiner als 15 μm zu wählen.

[0077] Pickering-Emulsionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ebenfalls vorteilhaft durch Boronitridpartikel stabilisiert, die oberflächlich wasserabweisend behandelt („gecoated“) sind, wobei gleichzeitig der amphiphile Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll.

[0078] Eine vorteilhafte Beschichtung der Boronitridpartikel besteht aus Dimethylpolysiloxan (Dimethicon). Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1106 erhältlichen, mit Dimethicon behandelten Boronitridpartikel.

[0079] Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Boronitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicone bezeichnet wird. Vorteilhaft, mit Methicone behandelte Boronitridpartikel sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1107 erhältlichen.

[0080] Es ist ferner vorteilhaft, die erfundungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch mikrofeine Polymerpartikel zu stabilisieren.

[0081] Vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Polycarbonate, Polyether, Polyethylen, Polypropylen, Polivinylchlorid, Polystyrol, Polyamide, Polyacrylate und dergleichen mehr. [0082] Erfindungsgemäß vorteilhaft sind beispielsweise mikrofeine Polyamid-Partikel, welche unter der Handelsbezeichnung SP-500 bei der Firma TORAY erhältlich sind. Ferner vorteilhaft sind Polyamid 6 (auch: Nylon 6) bzw. Polyamid 12- (auch: Nylon 12) Partikel. Polyamid 6 ist das aus ϵ -Aminocapronsäure (6-Aminohexansäure) oder ϵ -Caprolactam aufgebaute Polyamid [$\text{Poly}(\epsilon\text{-caprolactam})$], und Polyamid 12 ist ein Poly(ϵ -laurinlactam) aus ϵ -Launnlactam. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Orgasol® 1002 (Polyamid 6) und Orgasol® 2002 (Polyamid 12) von der Firma ELF ATO-CHEM.

[0083] Weitere vorteilhafte Polymerpartikel sind mikrofeine Polymethacrylate. Solche Partikel sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung POLYTRAP® bei der Firma DOW CHEMICAL erhältlich.

[0084] Es ist insbesondere vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, wenn die verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel oberflächlich beschichtet sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen Schicht versehen werden. Vorteilhafte Beschichtungen bestehen beispielsweise aus TiO_2 , ZrO_2 oder auch weiteren Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat.

[0085] Besonders vorteilhafte mikrofeine Polymerpartikel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner nach dem in der US-Patentschrift 4,898,913 beschriebenen Verfahren zur hydrophilen Beschichtung hydrophober Polymerpartikel erhältlich.

[0086] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten mikrofeinen Polymerpartikel kleiner als 100 μm , besonders vorteilhaft kleiner als 50 μm zu wählen. Dabei ist es im wesentlichen unerheblich, in welcher Form (Plättchen, Stäbchen, Kugelchen etc.) die verwendeten Polymerpartikel vorliegen.

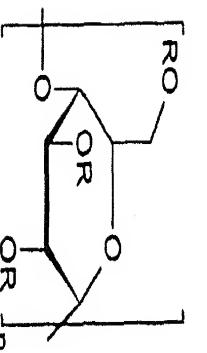
[0087] Des Weiteren ist es vorteilhaft, die erfundungsgemäßen Pickering-Emulsionen durch modifizierte Polysaccharide zu stabilisieren.

[0088] Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise durch Umsetzung von Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidations-Mitteln in weitgehend polymeranalog verlaufenden Reaktionen erhältlich.

[0089] Solche Reaktionen basieren im wesentlichen auf Umwandlungen der Hydroxy-Gruppen der Polyglucane durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation. Dabei entstehen z. B. sogenannte Stärkeether und Stärkeester der allgemeinen Strukturformel

5

10



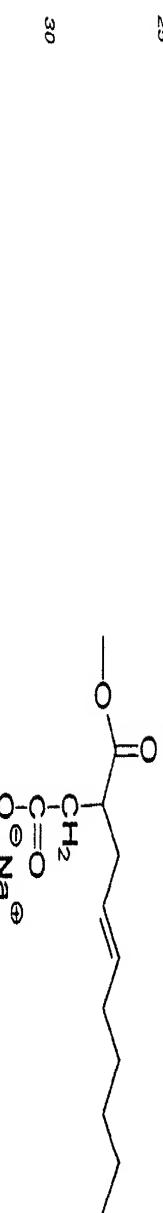
Strukturformel (I)

15 worin R beispielsweise ein Wasserstoff und/oder einen Alkyl- und/oder Aralkylrest (im Fall der Stärkeether) oder ein Wasserstoff und/oder einen organischen und/oder anorganischen Säure-Rest (im Fall der Stärkeester) darstellen kann.

Stärkeether und Stärkeester sind vorteilhaft modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung.

20 [0090] Besonders vorteilhaft sind Stärkeether, die durch Veretherung von Stärke mit Tetramethylolacetylendiharnstoff erhältlich sind und welche als Amylum non mucilaginosum (nicht quellende Stärke) bezeichnet werden.

25 [0091] Insbesondere vorteilhaft sind ferner Stärkeester und deren Salze, beispielsweise die Natrium- und/oder Aluminumsalze niedrigsubstituierter Halbester der Stärke, insbesondere Natrium Stärke n-Octenylsuccinat der Strukturformel (I), worin R sich durch die folgende Struktur auszeichnet



30

35 und welches z. B. unter der Handelsbezeichnung Amiogum® 23 bei der Firma CERESTAR erhältlich ist sowie Aluminium Stärke Octenylsuccinate, insbesondere die unter den Handelsbezeichnungen Dry Flo® Elite LL und Dry Flo® PC bei der Firma CERESTAR erhältlichen.

40 [0092] Vorteilhaft ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten modifizierten Polysaccharide kleiner als 20 µm, besonders vorteilhaft kleiner als 15 µm zu wählen.

45 [0093] Die Liste der genannten modifizierten Polysaccharide, die erfundungsgemäß Pickering-Emulsionen stabilisieren können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Modifizierte Polysaccharide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen, sowohl chemischer als auch physikalischer Natur erhältlich. [0094] Die vorstehend genannten amphiphilen Partikel eignen sich hervorragend sowohl zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen als auch zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen. Nachfolgend werden erfundungsgemäße mikrofeine Partikel genannt, welche vorteilhaft insbesondere einen der beiden Emulsionstypen W/O bzw. O/W stabilisieren.

W/O-Pickering-Emulsionen:

50 [0095] Der Wasserphasenanteil der erfundungsgemäß W/O-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

55 [0096] Vorteilhaft zur Stabilisierung von W/O-Pickering-Emulsionen sind insbesondere auch Magnesiumsilicate (auch: Talcum), beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung Talcum Micron bei der Firma Grolmann erhältlichen.

O/W-Pickering-Emulsionen:

60 [0097] Der Fettphasenanteil der erfundungsgemäß O/W-Pickering-Emulsionen wird vorzugsweise aus dem Bereich von 0,5 bis 75 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierungen.

[0098] Besonders vorteilhaft zur Stabilisierung von O/W-Pickering-Emulsionen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung auch, unbehandelte, nahezu reine Pigmentpartikel, beispielsweise Titandioxid-Pigmente, insbesondere solche, die unter der Handelsbezeichnung KRONOS® 1171 (TiO_2) von der Firma Kronos Titan erhältlich sind.

[0099] O/W-Pickering-Emulsionen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner besonders vorteilhaft durch Metallocidpartikel stabilisiert, die mit Aluminiumhydroxid und/oder Siliziumdioxid überzogen („gewatet“) sind. Vorteilhafte Ausführungsformen sind beispielsweise Titandioxidpartikel, die unter dem Namen EUSOLEX® TA bei der Firma Merck erhältlich sind.

[0100] Es ist ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, die erfindungsgemäßen mikrofeinen Partikel mit weiteren amphiphilen Partikeln zu kombinieren, welche gegebenenfalls auch zur Stabilisierung der Pickering-Emulsionen beitragen können.

[0101] Solche Partikel sind beispielsweise Titandioxidpigmente, die mit Octylsilanol beschichtet sind, und/oder Siliciumdioxidpartikel, die oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Geeignete Siliciumdioxidpartikel sind beispielsweise sphärische Polyalkylsiloxanesquioxanpartikel, wie sie in der Europäischen Offenlegungsschrift 0 686 391 erwähnt werden. Solche Polyalkylsiloxanesquioxanpartikel sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Aerosil R972 und Aerosil 200 V bei der Firma Degussa erhältlich. Geeignete Titandioxidpartikel sind unter der Handelsbezeichnung T805 ebenfalls bei der Firma Degussa erhältlich.

[0102] Die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen können als Grundlage für kosmetische oder dermatologische Formulierungen dienen. Diese können wie üblich zusammengelegt sein und beispielsweise zur Behandlung und der Pflege der Haut, als Lippenpflegeprodukt, als Deoproduct und als Schmink- bzw. Abschminkeprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als Lichtschutzspräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

[0103] Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzotion, Nährcreme, Tages- oder Nachcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

[0104] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthalrende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikondervate.

[0105] Erfindungsgemäße Pickering-Emulsionen können auch Verdickungsmittel enthalten, um die taktilen Eigenschaften der Emulsion zu verbessern.

[0106] Insbesondere können die erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen auch Antioxidantien enthalten. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

[0107] Vorteilhaft werden die Antioxidantien verwandt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotin (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydrodiponinsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Propyl-, Butyl-, Cholesterin-, und Glycerylester) sowie deren Salze, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Cholesterin-, und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximminverbindungen (z.B. Buthioninsulfokmine, Homocysteinsulfokmin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfokmin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxykettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-Palmitat) sowie Komiterylbrenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylinulin, Ferulinsäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0108] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den erfindungsgemäßen Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 -

卷之三

10.091 Sofern Vitamin E und dessen Derrivate die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu

5
wählen.
10101 Sefern Vitamin A bzw. Vitamin-A-Ber-

stellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen. **Günstig** sind auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels

10 teils vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz und/oder mindestens ein weiteres anorganisches Pigment aus der Gruppe der Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide

die aktiven Agentien sind.

15 **10.12.1** Es ist aber auch Vorteilein an im Sinne der vorliegenden Ernährungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden beispielsweise in Tagescremés aewöhnlich UVA- bzw.

UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet.
[0113] Vorteilhaft können erfundungsgemäß Zubereitungen Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UV-B-

Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, um kos-

metische Zubereitungen zur Verteilung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

[0114] Enthalten die erfundungsgemäßigen Emulsionen UV-B-Filtersubstanzen können diese öllöslich oder wasserlöslich.

lich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UV-B-Filter sind z.B.:

25 - 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
 - 4-Aminobenzoässäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoässäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethyl-

- amminobenzoaasäureamylester; Ester der Salizilsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester Salicylsäure(4-isopropenylbenzyl)ester Salicyl-

säurehomomenthylester,
Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methyl-

benzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone;
Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester,

[0115] Vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filter sind z.B.:

Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst.

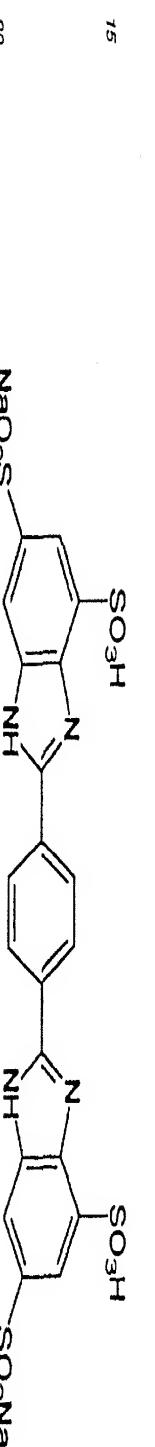
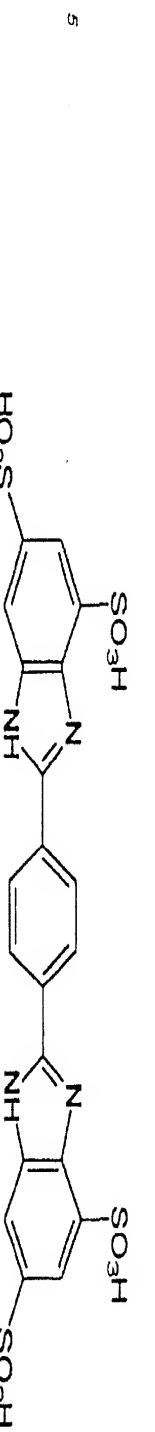
45 - Sulfonylsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonylsäure und ihre Salze;

- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornyliden-methyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden-methyl)sulfonsäure und ihre Salze.

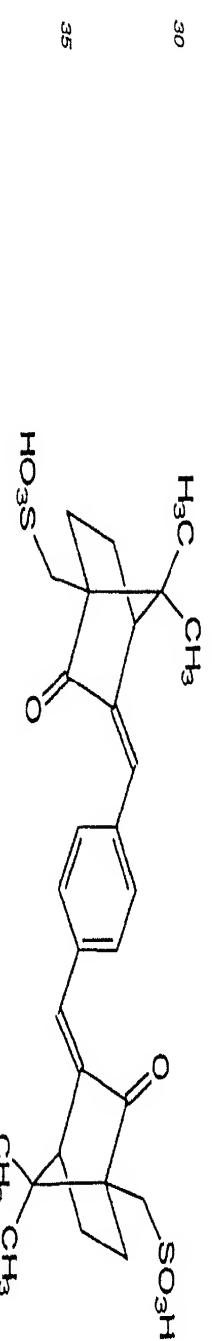
[0116] Die Liste der genannten UV-B-Filter, die in den erfundungsgemäß Pickering-Emulsionen verwendet werden können soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

1017 Es kann auch von Vorteil sein, in erfindungsgemäßen Pickering-Emulsionen UV-A-Filter zu verwenden, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugs-

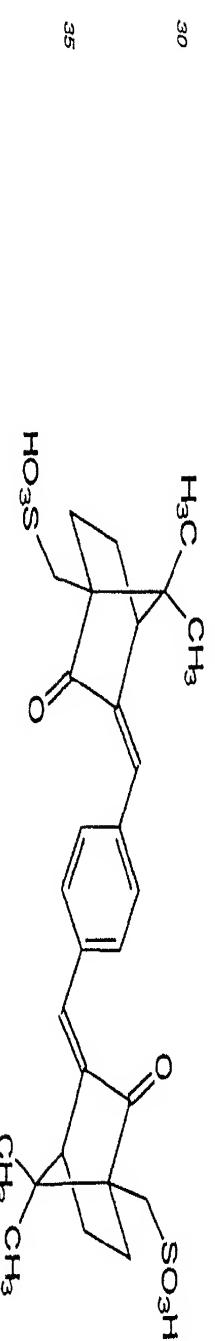
weise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Weiter vorteilhaft UVA-A-Filtersubstanzen sind die Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfon-⁵⁵ [0118]



sowie das 1,4-Di(2-oxo-10-sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



35



[01119] Auch Zubereitungen, die UV-A-Filter enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UV-B-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

45

[01201] Vorteilhaft können erfahrungsgemäße Zubereitungen außerdem als Grundlage für kosmetische Desodorantien bzw. Antitranspirantien eingesetzt werden, so daß die vorliegende Erfindung in einer besonderen Ausführung Form Pickering-Emulsionen als Grundlage für kosmetische Desodorantien dienen dazu, Körpergeruch zu beseitigen, der entsteht, wenn der an sich geruchlose frische Schweiß durch Mikroorganismen zersetzt wird. Den üblichen kosmetischen Desodorantien liegen unterschiedliche Wirkprinzipien zugrunde.

50

[01221] In sogenannten Antitranspirantien kann durch Adstringentien - vorwiegend Aluminium-salze wie Aluminium-hydroxychlorid (Aluchlorhydrat) - die Bildung des Schweißes reduziert werden.

[01231] Durch die Verwendung antimikrobieller Stoffe in kosmetischen Desodorantien kann die Bakterienflora auf der Haut reduziert werden. Dabei sollten im Idealfalle nur die Geruch verursachenden Mikroorganismen wirksam reduziert werden. Der Schweiß selbst wird dadurch nicht beeinflußt, im Idealfalle wird nur die mikrobielle Zersetzung des Schweißes zeitweilig gestoppt.

[01241] Auch die Kombination von Adstringentien mit antimikrobiell wirksamen Stoffen in ein und derselben Zusammensetzung ist gebräuchlich.

EP 0 987 002 A2

[0125] Alle für Desodorantien bzw. Antitranspirantien gängigen Wirkstoffe können vorteilhaft genutzt werden, beispielsweise Geruchsüberdecker wie die gängigen Parfümbestandteile, Geruchsabsorber, beispielsweise die in der Patentoffenlegungsschrift DE-P 40 09 347 beschriebenen Schichtsilikate, von diesen insbesondere Montmorillonit, Kaolinit, Illit, Beidellite, Ntronit, Saponit, Hektorit, Bentonit, Smectit, ferner beispielsweise Zinksalze der Ricinolsäure. Keimhemmende Mittel sind ebenfalls geeignet, in die erfundungsgemäßem W/O-Emulsionszinksalze eingearbeitet zu werden. Vorteilhafte Substanzen sind zum Beispiel 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether (Irgasan), 1,6-Di-(4-chlorphenylbiguanido)-hexan (Chlorhexidin), 3,4,4'-Trichlorcarbanilid, quaternäre Ammoniumverbindungen, Nelkenöl, Minzöl, Thymianöl, Triethylcitrat, Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol) sowie die in den Patentoffenlegungsschriften DE-37 40 186, DE-39 38 140, DE-42 04 321, DE-42 29 707, DE-43 09 372, DE-44 11 664, DE-195 41 967, DE-195 43 695, DE-195 43 696, DE-195 47 160, DE-196 02 110, DE-196 02 111, DE-196 31 003, DE-196 31 004 und DE-196 34 019 und den Patentschriften DE-42 29 737, DE-42 37 081, DE-43 24 219, DE-44 29 467, DE-44 23 410 und DE-195 16 705 beschriebenen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen. Auch Natriumhydrogencarbonat ist vorteilhaft zu verwenden.

[0126] Die Liste der genannten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

[0127] Die Menge der Antitranspirantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0128] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen.

Beispiele:						
	1	2	3	4	5	6
	W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
25 Titandioxid (Eusolex T2000)	2	4	6	3	5	2
Zinkoxid	5	4	4			4
30 Titandioxid (Titandioxid T805)		2				
Silica (Aerosil R972)	1	0,5				
35 Talkum (Talkum Micron)	0,5					
Bornitrid	2					
Natrium Maisstärke n-Octenylsuccinat		0,5				1
Hydroxystearylhydroxystearat (Elfacs C26)	2	2				
40 C20-40 Alkylistearat (Kesterwachs K82)	1	1				2
C ₁₆₋₃₈ Alkylihydroxystearylstearat (Kesterwachs K80P)		2	3			5
45 Behenoxy Dimethicon (Abil Wax 2440)		5				5
Polyisobuten (Rewopal PIB 1000)	5					
50 Caprylic/Capric Triglycerid	5	5	5	20	20	20
Octyldodecanol	5	5	5	15	15	15
55 Mineralöl	10		10			20
Butylenglykol Caprylat/Caprat		10	10		20	7
C ₁₂₋₁₅ Alkylbenzoat	10	10	10	5	15	
Dimethicon		2	3			
Diacetyl Ether (Cetiol OEL)			5			

(fortgesetzt)

Beispiele:		1	2	3	4	5	6
		W/O	W/O	W/O	O/W	O/W	O/W
5	Hydriertes Polyisobuten (Polysyntan)	2					
10	Methylbenzyliden Camphor		3				4
15	Octytriazon			1			4
20	Dibenzoylmethan			2			2
25	Diocetyl Butamido Triazon				2		
30	(UVASORB HEB)						
35	Konservierung		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Glycerin						
	Biosaccharid Gel (Fucogel 1000)						
	Hyaluronsäure						
	NaCl		1		1		0,5
	MgSO ₄			0,5			
	Phenylbenzimidazol Sulfonsäure			1		2	
	Carbomer (Carbopol 981)				0,1		
	Xanthan Gum				0,3		
	Cellulose Gum (Natrosol Plus 330 CS)				0,1		
	NaOH 45%			0,3	0,1	0,1	0,7
	EDTA-Lösung			1		1	
	Wasser	ad 100					

Patentansprüche

1. Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthalten
 - 40 (1) eine Öphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Överdickungsmittel enthält,
 - (2) eine Wasserphase,
 - (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die
 - 45 a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
 - b) sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispergierbar sind und die
 - c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind, und
 - (4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.
2. Pickering-Emulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie emulgatorfrei sind.
3. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der verwendeten Partikel zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-% ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.
4. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Partikel-durchmesser der verwendeten Partikel zwischen 5 nm und 100 nm liegt.

EP 0 987 002 A2

5. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Partikel gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus amphiphilen Metalloxiden, Boronitrid, mikrofeinen Polymerspartikeln und modifizierten Polysacchariden, wobei die Partikel sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen können.
6. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Partikel oberflächlich wasserabweisend behandelt sind, wobei der amphiphile Charakter der Partikel gebildet wird bzw. erhalten bleibt.
7. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an einem oder mehreren Wachsen und/oder Ölverdickungsmitteln in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aus dem Bereich von 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-% gewählt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.
8. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse und/oder Ölverdickungsmittel zusammen mit den anderen Ölkomponenten der Zubereitungen eine bei Raumtemperatur pastöse und streichfähige Masse bilden, welche bei 20 °C eine Viskosität von mehr als 5000 mPa · s aufweist.
9. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Wachse aus der Gruppe der natürlichen und/oder synthetischen, modifizierten und/oder nicht modifizierten Wachse gewählt werden.
10. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Ölverdickungsmittel aus der Gruppe der Metallseifen und/oder aus der Gruppe der Schichtsilikate gewählt werden.
11. Pickering-Emulsionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Hilfsstoffe enthalten, die zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Antragen beitragen können.
12. Verwendung von mindestens einem Wachs und/oder Ölverdickungsmittel in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung zur Verminderung oder Verhinderung eines stumpfen oder trockenen Hautgefühls nach deren Anwendung.
13. Verwendung von mindestens einem Wachs und/oder Ölverdickungsmittel zur Stabilisierung einer kosmetischen oder dermatologischen Pickering-Emulsion.

40

45

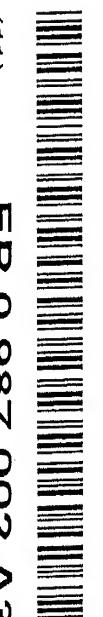
50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(12)

(88) Veröffentlichungstag A3:

24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(43) Veröffentlichungstag A2:

22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(21) Anmeldenummer: 99116870.9

(22) Anmeldedatum: 06.09.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 18.09.1998 DE 19842730

(51) Int Cl. 7: A61K 7/00, A61K 7/32, A61K 7/42, A61K 7/48, A61K 9/10

(57) Anmelder: Beiersdorf Aktiengesellschaft 20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

Gers-Barlag, Heinrich, Dr.

25495 Kummerfeld (DE)

Müller, Anja

23843 Rümpel (DE)

(54) Emulgatorfreie feindisperse Systeme vom Typ Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl

(57) Pickering-Emulsionen, welche feindisperse Systeme vom Typ Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser darstellen, enthaltend

- (1) eine Ölphase, die mindestens ein Wachs und/oder ein Ölverdickungsmittel enthält,
- (2) eine Wasserphase,
- (3) mindestens einen Typ mikrofeiner Partikel, die
 - a) eine mittlere Partikelgröße von weniger als 200 nm haben, die
 - b) sowohl hydrophile als auch lipophile

Eigenschaften zeigen, welche also amphiphilen Charakter besitzen und sowohl in Wasser als auch in Öl dispersierbar sind und die

- c) gegebenenfalls oberflächlich beschichtet sind und
- (4) höchstens 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Emulgatoren.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6870

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am:

31-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5804167	A	08-09-1998	DE 19539428 A EP 0770379 A JP 9124452 A	30-04-1997 02-05-1997 13-05-1997
DE 4425268	A	18-01-1996	WO 9602223 A EP 0771185 A US 5833951 A	01-02-1996 07-05-1997 10-11-1998
EP 610926	A	17-08-1994	DE 4303983 A AT 150961 T AT 167392 T WO 9417779 A	18-08-1994 15-04-1997 15-07-1998 18-08-1994
FR 2686510	A	30-07-1993	DE 59402307 D DE 59406277 D DE 9417780 A EP 0683661 A EP 0683662 A ES 2101503 T ES 2118381 T JP 8506327 T JP 8506574 T JP 5788952 A US 5725844 A	07-05-1997 23-07-1998 18-08-1994 29-11-1995 29-11-1995 01-07-1997 16-09-1998 09-07-1996 04-08-1996 10-03-1998
EP 456460	A	13-11-1991	AT 136772 T CA 2106479 A DE 69302231 D DE 69302231 T EP 0577817 A ES 2086931 T WO 9314742 A GR 3020195 T JP 6506487 T US 5942213 A	15-05-1996 28-07-1993 23-05-1996 07-11-1996 12-01-1994 01-07-1996 05-08-1993 30-09-1996 21-07-1994 24-08-1999

EPO FORM P046¹

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 1282

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6870

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr

31-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 456460 A	JP 7037375 B	26-04-1995	
	US 518831 A	23-02-1993	
	ZA 9103550 A	27-01-1993	